# JP 55-3834

1/19/1

DIALOG(R) File 351: Derwent WPI

(c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0001909230

WPI ACC NO: 1980-14114C/198008

Gallium indium nitride light emitting device mfr. - where beryllium sulphide, zinc oxide, boron phosphide or gallium nitride layer is deposited on substrate

Patent Assignee: SUMITOMO ELECTRIC IND CO (SUME)

Patent Family (2 patents, 1 countries)

Patent

Application

 Number
 Kind
 Date
 Number
 Kind
 Date
 Update

 JP 1980003834
 B
 19800126
 JP 197220053
 A 19720226
 198008
 B

 JP 49019782
 A
 19740221
 198008
 E

# Alerting Abstract JP B

BeS, ZnO, BP or GaN layer is deposited on a quartz substrate, an SnO2-coated quartz substrate, a BP(111) substrate, a BAs(111) substrate, a GaP(111) substrate, an alpha-SiC (0001) substrate, SnO (0001) substrate, or sapphire (0001) substrate. An active layer of Ga1-xInxN mixed crystal is formed on the deposited layer.

Title Terms /Index Terms/Additional Words: GALLIUM; INDIUM; NITRIDE; LIGHT; EMIT; DEVICE; MANUFACTURE; BERYLLIUM; SULPHIDE; ZINC; OXIDE; BORON; PHOSPHIDE; LAYER; DEPOSIT; SUBSTRATE

## Class Codes

(Additional/Secondary): H01L-021/20, H01L-033/00

File Segment: CPI; EPI

DWPI Class: E32; L03; U11; U12

Manual Codes (CPI/A-M): E31-H04; L03-D04B

## Chemical Indexing

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* M902 A331 A349 A381 A940 C107 C520 C730 C801 C802 C803 C804 C806 C807 M411 M720 N000 Q334 Q451 Q454 R043

\*02\* M903 A300 A331 A349 A381 A940 A990 C107 C520 C730 C801 C802 C803 C804 C806 C807 M411 M720 N000 Q334 Q451 Q454 R043

# Original Publication Data by Authority

# Japan

Publication No. JP 49019782 A (Update 198008 E)

Publication Date: 19740221

Language: JA

Publication No. JP 1980003834 B (Update 198008 B)

Publication Date: 19800126

Assignee: SUMITOMO ELECTRIC IND CO (SUME)

Language: JA

U

Application: JP 197220053 A 19720226 Original IPC: H01L-21/20 H01L-33/00 Current IPC: H01L-21/20 H01L-33/00

?

### 载 (B2) 昭55-3834

(51) Int.C1.3

識別記号

庁内整理番号

昭和55年(1980)1月26日 244公告

H 01 L 33/00 21/205 7377-5 F 7739 - 5 F

発明の数 2

(全5頁)

匈Ga₁-xInxN発光素子の製法

願 昭47-20053 21特

願 昭47(1972)2月26日 22出

昭49-19782

43昭49(1974) 2月21日

72)発 明者新宫秀夫

京都市左京区松ケ崎小脇町 28

72発明者 大槻徵 祥風荘

72)発 明 者 長村光造 京都市右京区嵯峨野秋街道町 16

72発 明 者 赤井慎一 電気工業株式会社大阪製作所内

切出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪市東区北浜5の15

個代 理 人 弁理士 上代哲司

69引用文献

米国特許 3560275 (USA) (クラス 148-171) 電子材料 昭 46.12 第 21 ~ 29 頁 Applied Physics Letters 9(12) 1966. 12. 15 第 441 ~ 444 頁

## の特許請求の範囲

1 石英ガラス基板、SnOzをコーテイングした 石英ガラス基板、Bp111基板、BAs111 基板、GaP111基板、α-SiC0001基 面上に成長させたBeS,ZnO,Bp、又は GaNの成長層から成る基板、およびBeS若し くはBeSeから成るグループから選ばれた一種 の基板上に、動作層としてGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N混晶の 層を気相成長せしめることを特徴とする Ga<sub>1-x</sub> 35 但しMは金属、iは高抵抗 Ga<sub>1-x</sub> In x N 又は InxN発光素子の製法。

2 p型のBp若しくはBAs又は高抵抗のBeS

若しくはBeSeから成る基板上に動作層としてn 型Gai-xInxN混晶の層を気相成長せしめると とを特徴とするGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N発光素子の製法。 但し、xは0と1の間の値である。

# 5 発明の詳細な説明

本発明はGaNとInNの混晶、すなわちGai -x I n xN (0 < x < 1) を用いた可視光発光素子 に関するものである。

□-Ⅴ族化合物半導体を用いた発光素子として 京都市左京区田中東春菜町23の1 10 はGaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>(0 < x < 1)、Ga<sub>1-x</sub>Aℓ<sub>x</sub> As (0 < x < 1),  $Ga_{1-x} In_{x} P(0 < x < 1)$ , GaP,  $Ga_{1-x}A\ell_{x}P(0 < x < 1)$ ,  $In_{1-x}$  $A \ell_{X} P(0 < X < 1)$  等を用いた発光素子がある が、いずれも赤色、黄色、黄緑色の発光素子しか 大阪市此花区恩貴島南之町60住友 15 得られていない。又深緑色から青色(又は紫色) の発光素子としては G a Nを用いた発光素子が提 案されている。しかしながらGaNの禁制帯幅は 300°Kで3.39eVもあり、光でいえは紫外 光に相当する。従つて GaN を用いて可視光を得 20 るには適当な不純物準位を介する電子の遷移を用 いることが不可欠となる。この場合、適当な不純 物が存在するかどうかは明らかでなかつた。

> 本発明はGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N( 0<x< 1) の均一 な混晶が形成され得ることを明らかにするととも 25 に、Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Nを用いた優れた可視光発光素 子の製法を提供するものである。

本発明の第1の発明は、電気的にバイアスをか けたときに可視光を発する発光素子の製法におい て、適切な基板上に動作層としてGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N 板、Zn00001基板およびサフアイヤ 00 01 30 混晶の層を気相成長せしめることを特徴としてい る。ここで、Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N混晶の層をpn接合 を含む層とすることができる。又 n 型Ga<sub>1-x</sub>Inx N混晶の層を含む Min 構造をもつ層を動作層と することが出来る。

絶縁物の層を意味する。

本発明において、適切な基板としては、石英ガ

· 3

ラス基板、SnO2をコーテイングした石英ガラス 基板、BP111基板、BAs111基板、α-SiC0001基板、ZnO0001基板、又は サフアイヤ0001面上に成長させたBeS, ZnO, BP若しくはGaNの成長層から成る基板から選択 5 Gao.4Ino.eN(Zn)では2 eV以下のエネルギ することができる。

更に、n型Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Nとのヘテロ接合を pn接合として活用するために、適切な基板とし てp型のBP若しくはBAsを用いたり、又、高 抵抗のBeS若しくはBeSeを基板としてn型 Ga1-xInxNとのni接合を利用することがで きる。

以下本発明を実施例により説明する。 実施例 1:

させて、石英ガラス基板上にGa1-xInxNの層 を成長させたものである。 GaN と InN の割合 を変化させることによつてxの値が変化させられ た。成長したGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Nの層はウルツ鉱型の 結晶構造をもち、石英ガラス基板の面に垂直な方 20 実施例 2: 向に、結晶の<0001>方向が配向する傾向が あつた。この成長のメカニズムはいわゆるレオタ キシャル成長によるものと考えられる。

Ga<sub>1</sub>-xIn<sub>x</sub>Nの層の厚さは5~10  $\mu$ であつ た。

次にX線回折により結晶の格子定数を測定し、 又光の吸収を測定することにより直接型の禁制帯 幅を測定した。

第1図はその測定結果をまとめたものである。 を、縦軸に禁制帯幅 Eg(eV)と格子定数 a(A)お よび c仏とを示す。

X線回折の実験により、Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N混晶の 均一な層が成長していることが分つた。又光の吸 収の実験からGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N混晶が直接遷移型の 35 半導体であることが分つた。

第1図から明らかなような Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N混晶 においては、格子定数がxとともに直線的に変化 し、いわゆるヴェガードの法則が成立することが 呈し、 CaN と InN の Egを単純に直線で引い たのではGa1-xInxN混晶のEgの値を推定で きないことを意味している。

次にZn,Cd,Mg,Be,Ge,Cuの様な不純物

をドープすると禁制帯幅に相当するエネルギーの 他に別の吸収帯が観測される。第1図の(X)印は ZnをドープしたGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N混晶に観測され る附加的な光吸収のエネルギーを示す。例えば ーの吸収が見られ、これは赤色発光用材料として も有用なことを示している。

もしZn,Cdなどの不純物をドープしないとき は、石英ガラス基板上に成長させたGai-xInxN 10 混晶は n 型半導体であり、300°Kで1~1000 ohm·cmの比電気抵抗を示す。第2図は比較的高 抵抗のn型Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N混晶の層に電極を設け た実験を示すもので、図において、1は石英ガラ ス基板、2はGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Nの層、3はIn の蒸 本実施例は、GaN結晶とInN結晶とを昇華 15 着膜、4はAuの微小電極である。電極4を正に パイアスしたとき、電極4の近傍で弱い発光が認 められた。(図でh ν として発光を示す)。発光 強度は弱いけれども例えば Gao.8 Ino.4 N で青色 の発光が観測されたことは興味深い。

本実施例はSnO2の導電層をコーティングした 石英ガラス基板上に Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Nの層を成長さ せたものである。

第3図は本実施例により作成された発光ダイオ 25 ードの構造を示し、1は石英板、5は導電層、2 はGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Nの層でn型半導体である。3と 4は電極である。

6は活性窒素中でZnを拡散させたp型Ga<sub>1</sub>xInxNの層であるn型Ga1-xInxNの層2の 図は横軸にGai-xInxN中のInNのモル比x 30 厚さは5~10 μ、p型Gai-xInxNの層6の 厚さは $1\sim 2\mu$ であり、p層6の比電気抵抗は 10<sup>3</sup>~10<sup>6</sup> ohm-cm であつた。電極 4 をプラス にしてバイアスを加えた所、層6から肉眼ではつ きり認められる発光が観測された。

> 発光色は x の大きい所( x = 0.6 ) で赤から黄 色 x の小さい所( $x \le 0.3$ )で黄緑から深緑色に わたつていた。

# 実施例 3:

本実施例では単結晶基板が用いられた。 BP, 分る。一方禁制帯幅 Egは xに対し凹型の曲線を 40 BAsの111面、GaPの111面、αーSiC の0001面、 ZnOの0001面等が用いられ た。又サフアイヤ  $(A\ell_2O_3)$ 上にエピタキシヤ ル成長させたBeS, ZnO, BP, GaN 等を基板と して、更にその上にGa1-xInxNの層を成長さ 5

せることも可能である。

第4図はこの様なGal-xInxNの層の一例で あり、7はサフアイヤの0001面をもつ基板、 8はn型の ZnO のエピタキシャル層、そして2 dn型の $Ga_{1-x}In_{x}N$ のエピタキシャル層であ 5 レーザー作用を有する高効率発光素子も可能とな る。

このウェハに更に高抵抗の Ga<sub>1-x</sub> In<sub>x</sub>N又は p型のGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Nを成長させれば、容易にい ろいろな発光素子用材料が得られる。その構造の 1 例を第5図に示す。第3図、第4図と同一符号 10 は同じものを示す。第5図で電極3,4の間にバ イアスをかければ、高抵抗又はp型のGa<sub>1-x</sub>Inx Nの層6の部分で発光が観測される。この場合、 層2の中のxの値よりも層6の中のxの値を小さ くすることによつて、外部へ光を取り出し易くす 15 子の分野の発展に寄与するものである。 ることも可能である。

以上の実施例では、発光に寄与する動作層が Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N混晶の層そのものである場合につ いて説明したが、他の半導体とのヘテロ接合を含 む層を動作層とする発光素子を作ることもできる。20 図で、第4図は第5図に示す発光素子に用いられ 例えばp型のBPや BAs 又は高抵抗の Be Se と、n型のGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Nとのヘテロ接合を用い れば格子定数の不適合の少い発光素子が得られる。 この様な構造の発光素子は特に深緑から青色(又 は紫色)にまたがる可視光の発光素子として有用 25 7はサファイヤ単結晶基板、8は ZnO のエピタ である。更に複数個の発光素子を用いることによ

6

り、数字や文字等の表示装置を形成することが出 来る。

又Ga<sub>1</sub>-xInxN混晶を用いた発光素子の効率 が向上すれば、緑色から青色(又は紫色)までの るであろう。

以上述べた如く、本発明は、電気的にバイアス をかけたときに可視光を発する発光素子の製法に おいて、適切な基板上に動作層としてGa<sub>1-x</sub>Inx N混晶の層を気相成長せしめることを可能にする もので、従来のGaP, GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>, In<sub>1</sub>-x AlxPなどの半導体では得られなかつた深緑色か ら青色の発光素子の製作を可能にし、深緑色から 青色までの各種表示素子を含む新しい光半導体素

## 図面の簡単な説明

第1図はGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N(0<x<1)混晶の 禁制帯幅と、格子定数の変化を示す図で、第2図、 第3図および第5図は本発明の実施例を示す断面 たGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N の層を示す図である。

図において、1は石英基板、2はn型Ga<sub>1-x</sub> InxNの層、3は陰極、4は陽極、5は透明な導 電層、6は高抵抗又はp型のGa1-xInxNの層、 キシャル層である。





